ÜBER DAS GLEICHGEWICHT BEI DER SCHWEFELKOHLENSTOFFBILDUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN

VON

FRITZ KOREF
AUS HANAU A./M.

TAG DER PROMOTION: 9. März 1910.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

HAMBURG UND LEIPZIG
VERLAG VON LEOPOLD VOSS
1910.

115

Referenten: Professor Dr. NERNST
Professor Dr. GABRIEL.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINER MUTTER
UND DEM ANDENKEN MEINES VATERS.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533914_0137

Übersicht.

		Seite
I.	Einleitung	7
II.	Versuchsmethode und Vorversuche	9
III.	Versuchsanordnung	11
IV.	Versuchsergebnisse	19
V.	Thermodynamische Berechnung	25
VI.	Das Schwefelkohlenstoffgleichgewicht und das Nernst'sche Wärmetheorem	29
	Zusammenfassung der Ergebnisse	30

Einleitung.

Es ist seit langem bekannt, dafs bei der Bildung und bei der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs ein Gleichgewicht vorliegt:

$$C + 2S \rightleftharpoons CS_2.$$

Berthelot[1] zeigte in einem anschaulichen Versuch, dafs bei der gleichen Temperatur (Rotglut) Schwefelkohlenstoff sich sowohl aus den Elementen bildet — beim Leiten von Schwefeldampf über Kohle, als auch sich zersetzt — beim Leiten von Schwefelkohlenstoffdampf durch eine leere Röhre. Die gleiche Beobachtung machte Stein.[2]

Aus der Verbrennungswärme, die von Favre und Silbermann,[3] später von Berthelot[4] und genauer von Thomsen[5] gemessen wurde, ergab sich die auffallende Tatsache, dafs Schwefelkohlenstoff trotz seiner Eigenschaften eines exothermen Körpers aus seinen Elementen unter Wärmeabsorption entsteht. Es ist nach Thomsen

$$C_{amorph} + 2S_{fest} = CS_2 - 26000 \text{ cal.}$$

Der Schwefelkohlenstoff steht damit zunächst scheinbar im Gegensatz zu den analog zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen:

$$C_{amorph} + O_2 = CO_2 + 96960 \text{ cal}$$
$$C_{amorph} + 4Cl = CCl_4 + 18300 \text{ cal.}$$

Thomsen[6] fand die richtige Erklärung darin, dafs die negative

[1] *Compt. rend.* **67** (1869), 1251.
[2] *Journ. prakt. Chem.* **106** (1869), 316.
[3] *Ann. Chem. Phys.* **34** (1852), 450.
[4] *Ann. Chem. Phys.* [5] **23** (1881), 209.
[5] Th. U. II, 411. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **16** (1883), 2616.
[6] Th. U. II, 378.

Verbindungswärme des Schwefelkohlenstoffs „als eine Folge der Überführung des Schwefels in den gasförmigen Zustand zu betrachten ist".

Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen war es, das interessante Gleichgewicht bei der Bildung des Schwefelkohlenstoffs aus fester Kohle und Schwefeldampf bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Es war zu erwarten, dafs die Kenntnis dieses Gleichgewichts vollständige Klarheit über die thermochemischen Verhältnisse des Schwefelkohlenstoffs bringen würde.

Versuchsmethode und Vorversuche.

Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffgleichgewichts geschah nach der Strömungsmethode.[1] Es wurden Versuche über die Zersetzung und über die Bildung des Schwefelkohlenstoffs ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde einmal Schwefelkohlenstoff vermittels eines indifferenten Gases (Stickstoffs) durch eine erhitzte Röhre aus Porzellan geleitet; das andere Mal ebenso Schwefeldampf durch eine mit Kohle beschickte Röhre.

Durch orientierende Messungen wurde festgestellt, dafs ziemlich hohe Temperaturen angewendet werden mufsten. Für die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs ist unter 800° die Reaktionsgeschwindigkeit so klein, dafs das Gleichgewicht schwer zu erreichen ist. Auch ist dann der Zersetzungsgrad sehr gering. Die Bildung des Schwefelkohlenstoffs ist eine noch träger verlaufende Reaktion. Infolgedessen wurde von dieser Seite das Gleichgewich erst bei 1000° erreicht.

Die hohe Versuchstemperatur brachte den Vorteil mit sich, dafs bezüglich des Schwefelmoleküls vollkommen definierte Verhältnisse vorlagen. Es ist durch verschiedene Messungen aufser Zweifel gesetzt, dafs in dem Temperaturgebiet von 800—1700° der Schwefeldampf zweiatomig ist.

Für die Dichte des Schwefeldampfes fanden Deville und Troost[2] nach der Methode von Dumas (Atmosphärendruck)

für 860° 2.23 und 1040° 2.23,

während dem Molekül S_2 die Dichte 2.216 entspricht.

V. und C. Meyer,[3] welche nach der Luftverdrängungsmethode arbeiteten, bestimmten die Dichte des Schwefels bei

1560° zu 2.17,

während H. Biltz und V. Meyer[4] nach der gleichen Methode bei 1719° 2.198 fanden.

Die Messungen von Bineau,[5] die allerdings viel weniger genau sind, bestätigen diese Resultate.

---

[1] Vgl. Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 674.
[2] *Ann. Chim. Phys.* [3] **58** (1860), 257.
[3] *Ber.* **12** (1879), 1115.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **4** (1889), 266.
[5] *Compt. rend.* **49** (1859), 799 und *Ann. Chem. Phys.* [3] **59** (1860), 456.

Die Übereinstimmung der nach der Luftverdrängungsmethode gewonnenen Zahlen mit den nach der Dumasschen Methode erhaltenen beweist, dafs in diesem Temperaturintervall eine Dissoziation nicht stattfindet.

Die weitere Spaltung von S_2 in die Atome findet erst bei höherer Temperatur, gegen 2000°, statt,[1] oder möglicherweise bei ganz kleinen Drucken.[2]

Die Bildung und Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs verläuft also nach der Gleichung

$$C + S_2 \rightleftharpoons CS_2 .$$

Wir haben ein heterogenes unvollständiges Gleichgewicht; die Reaktion verläuft ohne Volumänderung.

Die Kohle wirkt als Bodenkörper. Die Gleichgewichtskonstante wird also $K = \frac{[S_2]}{[CS_2]}$, wobei $[S_2]$ und $[CS_2]$ Konzentrationen in Molen bedeuten. Zur Bestimmung von K war es somit erforderlich, die Menge des aus dem Reaktionsgefäfs ausgetretenen Schwefels und Schwefelkohlenstoffs zu messen. Beide wurden durch Abkühlung aufgefangen und gravimetrisch bestimmt. — Die Strömungsgeschwindigkeit wurde stark variiert. Die Erreichung des Gleichgewichts wurde daran erkannt, dafs mit wechselnder Strömungsgeschwindigkeit $\frac{[S_2]}{[CS_2]}$ konstant blieb.

Es war vorauszusehen, dafs für den vorliegenden Fall die Strömungsmethode besonders geeignet war. Wie die Vorversuche ergaben, wächst K mit steigender Temperatur, d. h. die Dissoziation nimmt zu. Bei abnehmender Temperatur wächst die Konzentration des Schwefelkohlenstoffs. Das Temperaturgefälle kann also auf die Zusammensetzung der aus dem Reaktionsgefäfs ausströmenden Gase keinen Einflufs ausüben, wenn dieser Teil des Rohres frei von Kohle, eine Bildung von Schwefelkohlenstoff, infolgedessen unmöglich ist. (Diese Erwartung erfüllte sich nur bei den Versuchen über Bildung von Schwefelkohlenstoff, bei Zersetzungsversuchen flog ein Teil der entstehenden Kohle als feiner Staub mit; hierüber s. w. u.)

Was nun die Modifikation des bei der Zersetzung sich aus-

[1] Nernst, *Z. f. Elektrochem.* **9** (1903), 626. — v. Wartenberg, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 320.

[2] Preuner, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 147.

scheidenden Kohlenstoffs anlangt, so berichtet Berthelot,[1] die Kohle habe sich in kleinen Blättchen von metallischem Glanz abgesetzt, welche viel Graphit enthielten. Einen Beweis für das Vorhandensein von Graphit gibt Berthelot nicht an. Bei der Untersuchung der in den Vorversuchen an den Wandungen des Porzellanrohres abgeschiedenen Kohle hat sich Berthelots Mitteilung nicht bestätigt, die Anwesenheit von Graphit konnte nicht nachgewiesen werden. — Die Kohle haftete fest am Porzellanscherben, konnte mechanisch nicht entfernt werden; sie verbrannte erst nach längerem Erhitzen im Sauerstoffgebläse.

Herr Dr. v. Wartenberg besafs die Freundlichkeit, die Untersuchung auf Graphit vorzunehmen. Die Kohle wurde auf chemischen Wege von der Porzellanmasse getrennt. Einige Bruchstücke des Porzellanrohres wurden mit Flufssäure und Schwefelsäure wiederholt abgeraucht, der Rückstand mit Wasser aufgeschlämmt, zur Lösung von Eisenoxyd (aus der Porzellanmasse) mit Salzsäure behandelt, wieder geschlämmt und abgeraucht, bis die Kohle allein zurückblieb. Diese wurde dann trocken mit Kaliumchlorat verrieben, mit Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt. Nach einer halben Stunde war alles gelöst, die Lösung war klar und farblos. Die Kohle war also restlos zu Kohlensäure oxydiert worden. Bei Anwesenheit von Graphit hätte sich Graphitsäure bilden müssen.

Bei der Schwierigkeit, amorphe Kohle rein zu erhalten,[2] wurde zur Füllung des Reaktionsgefäfses Achesongraphit benutzt (Amerik. Pat. Nr. 711 281), der von flüchtigen Verunreinigungen vollkommen frei ist.[3] Es wurden aber zuerst zahlreiche Versuche über die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs vorgenommen, so dafs der Graphit mit einer dünnen Schicht des hierbei freiwerdenden Kohlenstoffs überzogen war, als mit Versuchen von der Gegenseite begonnen wurde. Ein Unterschied zwischen den Gleichgewichtskonstanten bei der Bildung und Zersetzung war nicht wahrzunehmen.

Versuchsanordnung.

Der bei den Versuchen als indifferentes Gas benutzte Stickstoff wurde einer Stickstoffbombe entnommen. Da dieser nicht rein war, vor allem erhebliche Mengen Sauerstoff enthielt, mufste er

[1] *Ann. Chim. Phys.* [4] **19** (1870), 423 und [5] **23** (1881), 209.

[2] Vgl. Jost, Dissertation 1908, S. 11 ff.

[3] Vgl. Haber, *Z. f. Elektrochem.* **9**, 379.

sorgfältigst gereinigt werden.

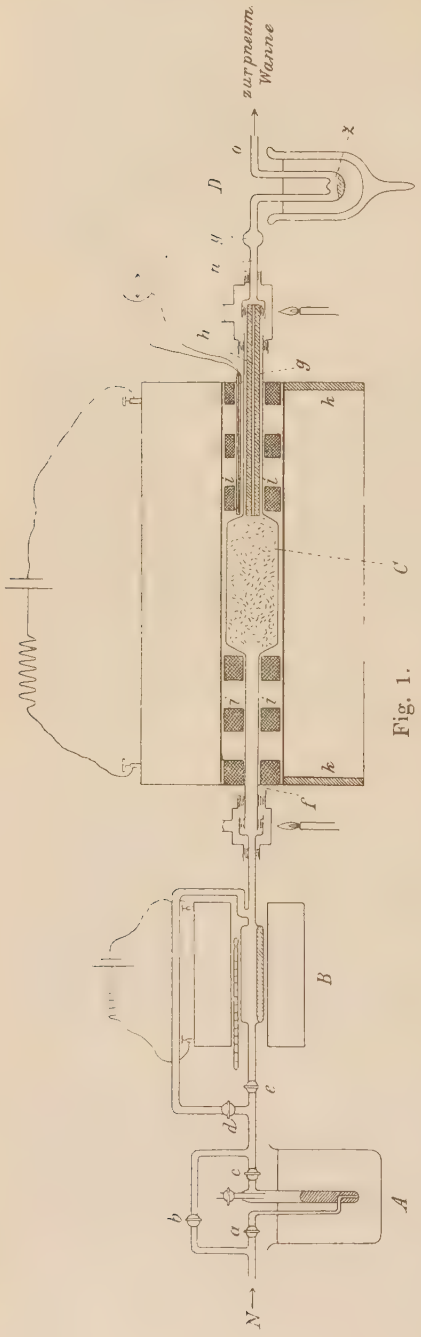

Fig. 1.

Er wurde zu diesem Zwecke zunächst in einen 15 l fassenden aus Glasflaschen zusammengesetzten Gasometer eingefüllt, in welchem einige Stangen gelben Phosphors in einem Körbchen aus Kupferdraht aufgehängt waren. Der Phosphor absorbierte den Sauerstoff fast vollständig. — Der Stickstoff passierte eine mit Kalilauge gefüllte Schlangenwaschflasche, dann ein langes Chlorcalciumrohr, ein mit Kupferoxyd gefülltes glühendes Porzellanrohr zur Verbrennung von spurenweise vorhandenem Wasserstoff und im Gasometer gebildetem Phosphorwasserstoff, eine Schlangenwaschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, strich dann zur Absorption der letzten Reste von Sauerstoff über eine glühende Kupferspirale und schliefslich zur vollkommenen Trocknung durch ein 25 cm langes Phosphorpentoxydrohr.

Das Variieren der Strömungsgeschwindigkeit erfolgte vermittels eines mit Quecksilber abgedichteten Schraubenregulierhahnes aus Eisen.

Der in der beschriebenen Weise gereinigte Stickstoff trat nun in die Gefäfse, in denen er sich mit Schwefelkohlenstoff- und Schwefeldampf belud. Diese waren aus Glas hergestellt, ihre Gestalt ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Der Stickstoff perlte durch den Schwefelkohlenstoff im Gefäfs *A*. Zur Vermeidung gröfserer Temperaturschwankungen befand sich das Schwefelkohlenstoffgefäfs in einem

gröfseren Becherglas, das mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt war. Der Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs beträgt rund 300 mm Hg bei 20°. 1 l Stickstoff nimmt dann, Sättigung vorausgesetzt, 1.34 g CS_2 mit. Der Stickstoff konnte durch eine Rohrabzweigung auch um das Schwefelkohlenstoffgefäfs herumgeleitet werden.

Das Schwefelgefäfs *B* bestand aus einem 15 cm langen, 2 cm weiten Glasrohr. Der Stickstoff strich über den geschmolzenen Schwefel. Die Heizung erfolgte durch einen elektrischen Ofen. Dieser bestand aus einer mit Nickeldraht umwickelten Kupferröhre, die in einem mit gebrannter Magnesia gefüllten Asbestkasten safs. Durch vorgelegte Widerstände wurde die Temperatur des Ofens zwischen 260 und 320° variiert, je nachdem die Versuche es erforderten. Die Temperatur wurde an einem Quecksilberthermometer abgelesen. — Auch das Schwefelgefäfs war mit einer Rohrabzweigung versehen, die es gestattete, den Stickstoff um das Gefäfs herumzuleiten. Durch geeignete Stellung der Hähne *a*, *b*, *c* und *d*, *e* konnte der Stickstoff also entweder nur mit Schwefelkohlenstoff oder nur mit Schwefeldampf oder mit einer Mischung von beiden beladen, schliefslich auch unbeladen in das Reaktionsgefäfs eintreten. Das Mischungsverhältnis konnte durch Änderung der Temperaturen variiert werden.

Das Reaktionsgefäfs bestand aus einer 62 cm langen, in der Mitte ballonartig erweiterten aufsen glasierten Porzellanröhre, welche in der Königlichen Porzellanmanufaktur hergestellt wurde. Die ballonartige Erweiterung, der eigentliche Reaktionsraum, 15 cm lang, war mit Körnern aus Achesongraphit gefüllt, welche durch Zerstofsen im Mörser und Aussieben auf die Korngröfse von 1—2 mm gebracht waren. Da verschiedene Porzellanrohre benutzt wurden, deren Volumen nicht gleich war, wurde jedesmal der Inhalt des Ballons, bevor die Röhre in Gebrauch genommen wurde, durch Auswägen mit Wasser unter Abrechnung der zylindrischen engen Rohrteile *f* und *g* bestimmt. Die Graphitmenge wurde ebenfalls gewogen, so dafs das verbleibende Leervolumen des Ballons berechnet werden konnte (spez. Gew. des Graphits 2.25). Das Zuführrohr *f* war zum gröfsten Teil seines Querschnittes durch einen eingelegten Porzellanstab ausgefüllt (in der Figur weggelassen). Infolgedessen war hier die Strömungsgeschwindigkeit besonders grofs, ein Zurückdestillieren des Schwefels und Schwefelkohlenstoffs daher auch bei langsamer Strömung nicht möglich.

In dem Abführrohr *g*, das 7 mm weit war, lag eine Porzellancapillare *h*. Diese war in weiter unten zu beschreibenden Weise derart in dem Porzellanrohr befestigt und abgedichtet, dafs die Gase gezwungen wurden, durch sie hindurch das Reaktionsgefäfs zu verlassen. Diese Anordnung, die den Zweck hatte, die Capillare auswechseln und zeitweise durch eine Quarzcapillare ersetzen zu können, erwies sich im Verlauf der Versuche als erforderlich (siehe weiter unten). Die Weite der verschiedenen Capillaren betrug 1—2.5 mm.

Das Reaktionsgefäfs safs, durch breite Chamotteringe *i i* getragen, in einem 45 cm langen elektrischen Ofen. Dessen Heizröhre wurde von einer mit Platinband umwickelten Röhre aus Marquardtmasse von der Königlichen Porzellanmanufaktur gebildet. Die Heizröhre war vermittels Stützen aus Magnesiaplatten *k k* in einen mit gebrannter Magnesia gefüllten Asbestkasten montiert, welcher zur Verminderung der Wärmeabgabe durch Strahlung in einem Kasten aus blankem Aluminiumblech safs. Der Heizstrom wurde der städtischen Leitung entnommen, die Temperatur wurde durch vorgelegte Widerstände variiert und reguliert. Die Schwankungen betrugen nicht mehr als $\pm 3^0$.

Die Temperaturmessung geschah durch ein Thermoelement *m* (Pt—PtRh), das mit Hilfe des Goldschmelzpunktes geeicht wurde ($1064^0 = 10.21$ Millivolt). Die Spannung des Thermoelementes wurde auf einem genauen Millivoltmeter abgelesen. Die Temperaturen wurden auf Grund der Angaben von Holborn und Day[1] aus den Spannungen ermittelt. Das Thermoelement lag aufserhalb des Reaktionsgefäfses. Die Temperaturdifferenz zwischen aufsen und innen wurde zu rund 8^0 gefunden und berücksichtigt.

An das Reaktionsgefäfs schlofs sich dann eine Glasröhre *n* an, die zu den Auffangegefäfsen führte. Dieses Verbindungsstück mufste ebenso wie die Verbindung zwischen dem Schwefelgefäfs *B* und dem Porzellanrohr samt den aus dem Ofen herausragenden Enden des Porzellanrohres auf einer Temperatur von $350—400^0$ gehalten werden, um Kondensation des Schwefels zu vermeiden.

Die Verbindung und Dichtung von Glas- und Porzellanrohr machte deshalb erhebliche Schwierigkeiten. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich folgende, der üblichen Quecksilber-

[1] *Drudes Ann.* 2 (1900), 526.

dichtung bei Schliffen nachgebildete Anordnung als am einfachsten und zweckmäfsigsten (siehe Fig. 2, in gröfserem Mafsstab als in der Hauptfigur). Das Ende des Glasrohres war zu einer 1.5 cm langen Kappe p erweitert, deren lichte Weite etwa 1 mm mehr betrug, als der äufsere Durchmesser des Porzellanrohres. Die Kappe wurde

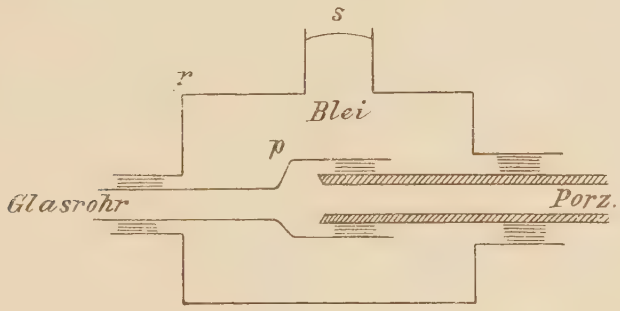

Fig. 2a.

über das Porzellanrohr geschoben, der Zwischenraum zwischen beiden sorgfältig mit Asbest vollgestopft. Über die Ansatzstelle war nun ein kleines Eisenrohr r geschoben, das der Weite des Porzellanrohres entsprechend an seinen Enden verengt war. Hier wurde das

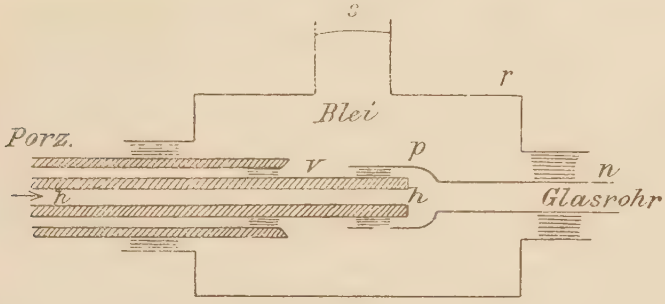

Fig. 2b.

Eisenrohr ebenfalls durch Stopfen mit Asbest am Glas- und Porzellanrohr befestigt. Der so entstehende Hohlraum wurde durch eine oben am Eisenrohr angebrachte Öffnung s gefüllt mit flüssigem Blei. Durch ein darunter gestelltes Bunsenbrennerflämmchen wurde die ganze Anordnung auf der erforderlichen Temperatur, gegen 400°, gehalten (Schmelzpunkt des Bleis 330°). — In der gleichen Weise wurde auch die aus dem Porzellanrohr herausragende Capillare h

in dem Porzellanrohr befestigt bei *v* (Fig. 2b). Die hier angebrachte Bleidichtung verschlofs gleichzeitig auch den Ansatz des Glasrohres *n* an die Capillare *h*. Man sieht aus der Figur, dafs die Gase so gezwungen waren, beim Ausströmen aus dem Reaktionsraum den Weg durch die Capillare zu nehmen.[1]

Als Auffangegefäfs für den ausströmenden Schwefel- und Schwefelkohlenstoffdampf diente ein U-Rohr *D*, welches durch in einem Dewargefäfs befindliche feste Kohlensäure und Alkohol abgekühlt wurde. Oben an dem U-Rohr war eine Kugel *y* angebracht, in der sich der gröfste Teil des Schwefels kondensierte. Unten hatte das U-Rohr eine Erweiterung *z*, welche bewirkte, dafs die Gase sich längere Zeit in dem kalten Raum aufhalten mufsten, die Kondensation infolgedessen vollständig wurde. Der Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs bei dem Sublimationspunkt der festen Kohlensäure (−78°) ist kleiner als 1 mm, wie sich durch Extrapolation der Dampfdruckkurve von Regnault[2] ergibt. Da der Partialdruck des Schwefelkohlenstoffs vor der Kondensation ungefähr 300 mm betrug, so konnte der Versuchsfehler, der durch den Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs bei der Kondensationstemperatur sich ergab, vernachlässigt werden. Er betrug etwa $^1/_3$ %.

Der Stickstoff wurde schliefslich in einer pneumatischen Wanne aufgefangen und volumetrisch gemessen.

War ein Versuch beendigt, so wurde der Stickstoffstrom abgestellt, das Auffangegefäfs *D* bei *n* mit einem Handgebläse abgeschmolzen und auch an der anderen Seite bei *o* zugeschmolzen, so dafs es gänzlich geschlossen, ohne Verlust an Schwefelkohlenstoff aus der Kühlmasse genommen und auf Zimmertemperatur gebracht werden konnte. Das geschlossene Gefäfs wurde dann gewogen (Gefäfs + CS_2 + S). Zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs mufste

[1] Ein anderes Verfahren, eine gasdichte Verbindung, welche Erhitzen verträgt, zwischen Glas und Porzellan herzustellen, sei hier noch erwähnt, da sie für manche Zwecke brauchbar sein dürfte. Das Glasrohr wurde in das Porzellanrohr mit Porzellankitt (Porzellanmehl und Wasserglas) eingekittet, und die Kittung langsam getrocknet. Dann wurde die Kittstelle und die nächsten $1^1/_2$ cm vom Glas- und Porzellanrohr mittels Rösslerschen Glanzplatins mit einem ganz dünnen fest haftenden Platinüberzug versehen, auf diesen dann auf elektrolytischem Wege eine $^1/_2$ mm dicke Silberschicht niedergeschlagen. Das Silber safs fest auf Porzellan und Glas und verschlofs die Poren des Kittes. Die Verbindungsstelle konnte mit einer kleinen Bunsenflamme heifs gehalten werden.

[2] *Mém. l'Acad. sciences* **26** (1862), 394.

das Gefäfs zunächst geöffnet werden. Zu diesem Zweck wurde nahe dem zugeschmolzenen Ende das Glas mit einer kleinen Stichflamme erhitzt, bis es an dieser Stelle weich und durch den innen herrschenden Schwefelkohlenstoffüberdruck aufgeblasen wurde. Dann wurde das Glas etwa 1 cm vom Ende mit einem scharfen Glasmesser angeritzt und das Endstück abgesprengt. Die ganze Manipulation wurde über einer 50 cm weiten grofsen Krystallisierschale, welche auf schwarzem Glanzpapier stand, ausgeführt, so dafs abspringende Glassplitterchen mit einem Pinsel gesammelt und nachher mit zur Wägung gebracht werden konnten. Der Schwefelkohlenstoff wurde

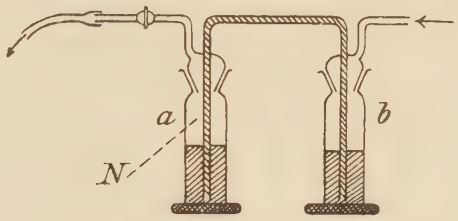

Fig. 3.

dann mit einer Wasserstrahlluftpumpe abgesaugt. Darauf wurde wieder gewogen (Gefäfs + S). Nun wurde ebenso wie vorher auch das andere geschlossene Ende abgesprengt, zur Kontrolle wieder gewogen, da kleine Verluste bei der geringen Schwefelmenge sich stärker bemerkbar gemacht hätten. Sodann wurde der im Gefäfs sitzende Schwefel unter Durchblasen von Luft und Erhitzen über einem Bunsenbrenner verbrannt, und zum Schlufs das leere Gefäfs gewogen. Die Differenz der 1. und 2. Wägung ergab das Gewicht des Schwefelkohlenstoffs, die der 3. und 4. das Gewicht des Schwefels. Die Versuchsdauer wurde so eingerichtet, dafs die Gesamtmenge von Schwefelkohlenstoff und Schwefel 0.7—1.5 g betrug.

Sollte sich nach dem Abschmelzen des U-Rohres gleich ein weiterer Versuch anschliefsen, so wurde sofort ein anderes U-Rohr mit dem Handgebläse angesetzt. Hierbei durfte aber nicht in der üblichen Weise in das Gefäfs hineingeblasen werden, da sonst Sauerstoff in den Reaktionsraum gekommen wäre, der die Reaktion störend beeinflufst hätte. Dies zu vermeiden, bediente ich mich eines kleinen, aus zwei gegeneinandergesetzten Waschflaschen gebildeten Stickstoffgasometers (Fig. 3), dessen Sperrflüssigkeit konzentrierte Schwefelsäure war. Die mit Stickstoff gefüllte Flasche *a* wurde mit

dem anzusetzenden Gefäfs durch einen Gummischlauch verbunden. Durch leichtes Blasen in die andere Flasche *b* wurde durch die Flüssigkeit hindurch auf das geschlossene Stickstoffvolumen ein Druck ausgeübt, der ausreichte, die Ansatzstelle zu verblasen. — Abschmelzen und Ansetzen dauerte etwa 10 Minuten. — Konnte der nächste Versuch nicht sofort angeschlossen werden, so wurde das Reaktionsgefäfs durch einen Stickstoffstrom ausgespült.

Versuchsergebnisse.

Bei den Versuchen über die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs ergab sich die eigenartige Tatsache, dafs die Werte für den Zersetzungsgrad allmählich zu fallen begannen, wenn das Reaktionsgefäfs eine Zeitlang benutzt war. Das Fallen der Werte begann etwa beim 6. oder 7. Versuch. Es fiel ferner auf, dafs die Versuche, vor deren Beginn das Reaktionsgefäfs mit einigen Litern Stickstoff ausgespült worden war, höhere Werte gaben als diejenigen, die sich unmittelbar an den vorhergehenden anschlossen. Einige Beispiele mögen dies zeigen. Wir bezeichnen mit x den Dissoziationsgrad, $100\,x$ ist dann die Zersetzung in Prozenten. Bei 900° ergab ein Versuch nach vorheriger Ausspülung des Apparates mit 2 l Stickstoff die Zersetzung $100\,x = 8.27$, der sich unmittelbar anschliefsende $100\,x = 6.51$ bei annähernd der gleichen Strömungsgeschwindigkeit. Der nächste Versuch nach Ausspülung des Apparates ergab $100\,x = 8.26$. Dem Gleichgewicht bei dieser Temperatur, das aus den ersten Versuchen sich ergab, entsprach eine Zersetzung von $100\,x = 10.3$. — Bei 820° gab ein Versuch nach vorheriger Ausspülung $100\,x = 4.74$, während sich der daran anschliefsende $100\,x = 4.09$ lieferte bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit. Diese Beobachtung wurde bei zahlreichen Versuchen gemacht. Diese hier anzuführen, hat keinen Zweck, da sie für die Bestimmung des Gleichgewichts wertlos sind, wie sich bald ergab.

Es lag also nahe anzunehmen, dafs während der Versuche sich ein Katalysator bildete, der auf die ausströmenden Gase, mit denen der frei werdende Kohlenstoff in feinverteilter Form wohl mitflog, einwirkte und ein Gebiet des Temperaturgefälles die bei tieferer Temperatur eintretende Gegenreaktion, die Rückbildung von CS_2, begünstigte. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit der ausströmenden Gase durch Einlegen einer ganz engen (1 mm weiten) Porzellancapillare hatte keinen merklichen Erfolg. Die Porzellancapillare wurde nun durch eine Quarzcapillare ersetzt. Nachdem eine gröfsere

Menge Schwefelkohlenstoff durch den Apparat geschickt worden war, wurde die Quarzkapillare schnell herausgezogen. Sie war zuerst vollständig klar, dann bildete sich an ihrer Innenwand ein weifser Beschlag, der beim Glühen nicht verschwand, nur in Flufssäure löslich war. Gleichzeitig wurde Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrgenommen.

Die Annahme, dafs die Kieselsäure des Porzellanrohres vom Schwefel oder Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines Siliciumsulfids angegriffen wurde, bestätigte sich. Nach Frémy,[1] der als erster Siliciumsulfid SiS_2 darstellte, entsteht dieser Körper bei der Einwirkung von CS_2 auf Kieselsäure, eine Reaktion, die durch Anwesenheit von Kohle begünstigt wird. An der feuchten Luft zersetzt sich dieser Körper unter Bildung von SiO_2 und H_2S. (Daher der weifse Beschlag im Porzellanrohr und der H_2S-Geruch.) Frémy hat bereits beobachtet (l. c.), dafs Glas und Porzellan bei starkem Erhitzen unter Einwirkung von Schwefelkohlenstoff SiS_2 bilden.[2]

Die allmähliche Bildung von Siliciumsulfid erklärt die beobachteten Anomalien vollkommen.

Vermutlich wirkt das Siliciumsulfid als Schwefelüberträger auf die mitfliegende freigewordene Kohle.

Von den Zersetzungsversuchen wurden daher zur Bestimmung des Gleichgewichtes nur die 5—6 ersten Versuche mit neuem Rohr berücksichtigt.

Bei den Versuchen von der Gegenseite, bei denen Kohle nicht mitfliegen konnte, wurde ein Fallen der Werte nicht beobachtet. Hier konnten also auch die späteren Versuche zur Bestimmung des Gleichgewichtes benutzt werden.

Wir müssen annehmen, dafs auch bei diesen Versuchen das anwesende SiS_2 als Katalysator wirkt, hier aber die Hauptreaktion katalysiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also von der Konzentration des anwesenden Siliciumsulfids beeinflufst, ist also von der Vorbehandlung abhängig. Die ursprüngliche Absicht, die Geschwindigkeit der Reaktion

$$C + S_2 = CS_2$$

bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, diese Untersuchung auf verschiedene Kohlearten auszudehnen, konnte infolgedessen nicht ausgeführt werden.

[1] *Ann. Chim. Phys.* **38** (1853), 314.

[2] Vgl. auch Biltz, *Ber.* **1908**, 3345.

Tabelle 1.

823° C.

Nr.	1 Versuchsdauer (Minuten)	2 CS_2 a in g	2 CS_2 b ccm bei $t°$	3 S_2 a in g	3 S_2 b ccm bei $t°$	4 N a ccm bei 20°	4 N b ccm bei $t°$	5 Gesamtmeng der Gase (ccm bei $t°$)	6 $\varkappa$	7 $100 \cdot \frac{[S_2]}{[CS_2]}$	
1	75	1.8019	2123	0.0400	56	1025	4028	6207	1.32	2 64	Zersetzung
2	120	1.5464	1822	0.0523	73	935	3675	5570	2.36	4.02	
3	150	0.7822	921	0.0419	59	741	2914	3694	4.45	6.36	
4	150	0.7427	875	0.0419	59	580	2279	3213	5.12	6.70	
5	195	0.8080	952	0.0493	69	689	2709	3730	5.75	7.25	

Extrapoliert auf $K = 7.8$ (s. Kurve)

Tabelle 2.

906° C.

Nr.	1 Versuchsdauer (Min.)	2 CS_2 a in g	2 CS_2 b ccm bei $t°$	3 S_2 a in g	3 S_2 b ccm bei $t°$	4 N a ccm bei 20°	4 N b ccm bei $t°$	5 Gesamtmeng. der Gase (ccm bei $t°$)	6 $\varkappa$	7 $100\ K = \frac{[S_2]}{[CS_2]} \cdot 10^2$	Δ	
1	90	1.1260	1424	0.1094	164	830	3506	5094	1.94	11.5	0	Zersetzung
2	195	1.3700	1730	0.1269	191	1100	4650	6571	3.26	11 0	−0.5	
3	135	0.7541	954	0.0769	115	715	3020	4083	3.62	12.1	+0.6	
4	180	0.9504	1201	0.0915	137	680	2872	4210	4.70	11.4	−0.1	

Mittel: 11.5 ± 0.23
(mittlere Abweichung) etwa 2.0 %

Tabelle 3.

1009° C.

Nr.	1 Versuchs-dauer (Min.)	2 CS_2 in g	2 CS_2 ccm bei $t°$	3 S_2 in g	3 S_2 ccm bei $t°$	4 N ccm bei 20°	4 N ccm bei $t°$	5 Gesamtmenge ccm bei $t°$	6 x	7 $100\ K = \frac{[S_2]}{[CS_2]} \cdot 10^2$	Δ	
1	180	1.4980	2057	0.2280	371	1240	5072	7500	3.36	18.1	+0.2	Zersetzung
2	210	0.5378	738	0.0797	130	410	1882	2750	10.69	17.6	−0.3	Zersetzung
3	195	0.3340	448	0.0515	84	605	2777	3309	6.48	18.3	+0.4	Bildung aus nur S_2
4	150	0.8482	1164	0.1274	207	665	3052	4323	3.82	17.8	−0.1	Bildung aus nur S_2
5	135	0.5931	814	0.0874	142	390	1790	2746	5.41	17.5	−0.4	Bildung a. Gemisch v. $CS_2 + S_2$
6	120	0.4424	607	0.0669	109	265	1216	1932	6.83	17.9	0	Bildung a. Gemisch v. $CS_2 + S_2$

Mittel: 17.9 ± 0.12
(mittlere Abweichung 0.7 %)

Tabelle 4.

1110° C.

1	60	0.4993	739	0.1083	190	470	2349	3278	2.01	25.9	+0.1	Bildung
2	60	0.3311	490	0.0729	128	330	1635	2253	2.93	26.2	+0.4	Bildung
3	105	0.5122	758	0.1093	192	480	2379	3329	3.47	25.4	−0.4	Bildung
4	105	0.4216	624	0.0916	161	390	1933	2718	4.25	25.8	0	Bildung

Mittel: 25.8 ± 0.19
(mittlere Abweichung 0.7 %)

Die für die Bestimmung des Gleichgewichtes in Betracht kommenden Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen 1—4 zusammengestellt. Die gewogenen Mengen CS_2 und S_2 (Kolumne 2a und 3a) wurden in ccm bei T^0 umgerechnet nach dem Ausdruck

$$g \cdot \frac{22400\,T}{M \cdot 273}.$$

Hierin bedeutet g die gewogene Menge in Grammen, T die absolute Temperatur, M das Molekulargewicht, also 76.12 für den Schwefelkohlenstoff, 64.12 für den Schwefel. Das bei Zimmertemperatur

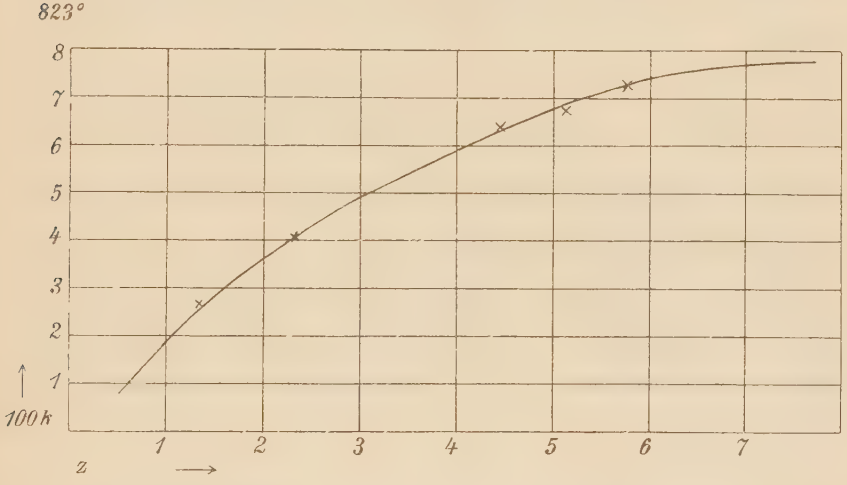

Fig. 4.

gemessene Stickstoffvolumen wurde ebenfalls in ccm bei T^0 umgerechnet. Die so gefundenen Gröfsen sind in Kolumne 2b, 3b und 4b zusammengestellt. Durch die Addition von 2b, 3b und 4b ergab sich das für die Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit wichtige Gesamtvolumen der durchgeschickten Gase, gemessen in ccm bei T^0 (Kolumne 5).

In Kolumne 6 ist

$$z = \frac{\text{Versuchsdauer} \times \text{Reaktionsraum}}{\text{Durchgeschickte Gasmenge}},$$

z ist also der reziproke Wert der Strömungsgeschwindigkeit und bedeutet die Zeit (in Minuten), die 1 ccm Gas sich im Reaktionsraum aufhält. In Kolumne 7 bedeutet $k = \frac{[S_2]}{[CS_2]}$ die Gleichgewichtskonstante. Δ ist die Abweichung vom Mittel.

Bei 823° (Tabelle 1) wurde das Gleichgewicht nicht erreicht, kann aber extrapoliert werden. k ergibt sich zu 7.8.

Bei 823° wie bei 906° (Tabelle 2) liegen nur Versuche über Zersetzung von CS_2 vor.

Versuche von beiden Seiten wurden bei 1009° ausgeführt (Tabelle 3). Nr. 1 und 2 sind Zersetzungsversuche, die übrigen sind Versuche über Bildung von CS_2, und zwar wurde in Versuch 3 Schwefeldampf über die Kohle geleitet, in Versuch 4—6 ein Gemisch von Schwefel- und Schwefelkohlenstoffdampf, in welchem der Schwefel in bezug auf das Gleichgewicht im Überschufs war.

Bei 1110° (Tabelle 4) wurden nur Versuche über Bildung ausgeführt.

Die Übereinstimmung der Konstanten genügt den Anforderungen, die an die Genauigkeit einer Gleichgewichtskonstanten zu stellen sind. Die mittlere Abweichung, die nach der bekannten Formel $\mathfrak{F} = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$ ermittelt wurde, beträgt in Tabelle 2 etwa 2 %, in Tabelle 3 0.7 % in Tabelle 4 0.6 %.

Es wurde versucht, die Gleichgewichtskonstante bei einer noch höheren Temperatur (1200°) zu bestimmen. Die Bildung von Siliciumsulfid wurde dabei aber so stark, dafs das in die Capillare sublimierende SiS_2 diese nach kurzer Zeit verstopfte und die Versuche unmöglich machte.

Thermodynamische Berechnung.

Die Berechnung der Wärmetönung erfolgte nach der Gleichung der Reaktionsisochore

$$Q = \frac{4.571 \cdot T_1 \cdot T_2 \ (\lg k_2 - \lg k_1)}{T_2 - T_1}.$$

Nach Tabelle 5 beträgt Q im Mittel 12500 cal.

Tabelle 5.

t^0	T abs.	$K \cdot 10^2$	$\lg k_2 - \lg k_1$	Q
823	1096	7.8		
			0.1686	12000
906	1179	11.5		
			0.1922	12900
1009	1282	17.9		
			0.1587	12700
1110	1383	25.8		

Mittel: 12500 cal

Die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus fester Kohle und Schwefeldampf ist in der Tat positiv, wie dies Thomsen vorausgesagt hat (vgl. die Einleitung). Wir können den Schwefelkohlenstoff als einen exothermen Körper betrachten. Die von Thomsen aus der Verbrennungswärme ermittelte negative Bildungswärme erklärt sich aus der hohen Verdampfungswärme des Schwefels.

Vermittels der Wärmetönung $Q = 12500$ können wir die Gleichgewichtskonstanten und den Zersetzungsgrad für ein gröfseres Temperaturgebiet berechnen. Die so gefundenen Werte haben angenäherte Richtigkeit unter der Voraussetzung, dafs Q sich mit der Temperatur wenig ändert. Dies ist tatsächlich der Fall, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Bezeichnen wir mit x den Dissoziationsgrad, so besteht zwischen k und x die Beziehung

$$k = \frac{x}{1-x} \text{ oder } x = \frac{k}{1+k}.$$

In der folgenden Tabelle 6 sind die Werte für eine Reihe von Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 6.

T	t	$100\ k$	$100\ x$
900[1]	627	2.2	2.15
1000[1]	727	4.4	4.2
1096[1]	823	7.8	7.2
1179	906	11.5	10.3
1282	1009	17.9	15.2
1383	1110	25.8	20.5
1500	1227	36.6	26.8
1600	1327	47.5	32.2
1700	1427	59.9	37.5
1800	1527	73.6	42.4

Es liegt nun nahe, zu versuchen, durch Vergleich der gefundenen Bildungswärme von Schwefelkohlenstoff, bezogen auf gasförmigen Schwefel, mit den Angaben über die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus festem Schwefel die Verdampfungswärme des Schwefels zu berechnen.

Benutzen wir Thomsens Angaben, so ist

1) $C_{amorph} + S_{2gasf.} = CS_{2gasf.} + 12500$ cal,
2) $C_{amorph} + 2S_{fest} = CS_{2gasf.} - 26000$ cal.[2]

Die Subtraktion 2.—1. ergibt

3) $2S_{fest} = S_{2gasf.} - 38500$ cal.

Nach Berthelot aber beträgt die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus amorphem Kohlenstoff und festem Schwefel — 22100 cal.[3] Bei Benutzung dieses Wertes ergibt sich

4) $2S_{fest} = S_{2\ gasf.} - 34600$ cal.

Da 1) bei hoher Temperatur (ca. 1000°), 2. bei Zimmertemperatur gilt, so addiert sich auf der rechten Seite der Energiegleichung 3) und 4) noch

[1] Die in Nernst, Experimental and theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry, New York 1907, S. 100, angegebenen Werte für $100\,x$ sind zu klein. Sie sind meinen Vorversuchen entnommen, das Gleichgewicht war noch nicht erreicht, wie sich später herausstellte.

[2] Thomsen, Th. U. II, S. 411.

[3] Berthelot, Thermochimie.

$$1000\ (C_C + C_{S_2} - C_{CS_2}),$$

wo C_C, C_{S_2}, C_{CS_2} die betreffenden mittleren Molekularwärmen für konstanten Druck bedeuten.

Nun ist $C_C = 3.77$ (Dewar),[1] C_{S_2} läfst sich (in Analogie mit O_2) zu etwa 8 schätzen, C_{CS_2} ist nach Regnault[1] = 11.95 zwischen 70° und 194°. Bei höherer Temperatur wird es etwas wachsen. Aus diesen Molekularwärmen geht hervor, dafs der Ausdruck $(C_C + C_{S_2} - C_{CS_2})$ von Null nicht sehr verschieden ist. Er wurde deshalb vernachlässigt.

Für den Übergang von festem Schwefel in gasförmige S_2-Moleküle bei Zimmertemperatur und konstantem Druck finden wir also die beiden Zahlen — 38500 cal (Thomsen) und — 34 600 cal (Berthelot) [— 37900 und — 34000 cal für konstantes Volumen], während Preuner[2] neuerdings für die gleiche Reaktion aus den Dissoziationsisothermen des Schwefels die Wärmetönung — 29400 cal und auf anderem Wege, aus der Dissoziation des Schwefelwasserstoffs — 31100 cal berechnet (beide Zahlen beziehen sich auf konstanten Druck).

Die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus festem Schwefel ist von Thomsen und Berthelot aus den Verbrennungswärmen ermittelt worden, ist also als kleine Differenz grofser Zahlen mit grofser Ungenauigkeit behaftet. Berücksichtigt man nur die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert der Einzelversuche über die Verbrennungswärme, so ergeben sich folgende Genauigkeitsgrenzen:

$(C_{amorph},\ 2\,S_{fest})$ — 26000 ± 1000 cal nach Thomsen,[3]
— 22100 ± 4300 cal nach Berthelot.[4]

Aufserdem gehen die Zahlen für die Bildungswärme von CO_2, SO_2 und SO_3[5] mit ihren Ungenauigkeiten in die Rechnung ein.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die schwankenden Angaben über die Bildungswärmen von CO_2, SO_2 und SO_3:

	Thomsen:	Berthelot:
(C, O_2)	96 960 cal	97 300 cal
(S, O_2)	71 080 „	69 300 „
(S, O_3)	91 440 „	91 900 „

[1] Landolt-Börnstein-Meyerhofer.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 167.

[3] l. c. S. 375.

[4] *Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, 209; [6] **22**, 183; [6] **28**, 138.

[5] Bei Berthelot wurde der Schwefelkohlenstoff zu SO_3, bei Thomsen zu SO_2 verbrannt.

Hierdurch wird die Sicherheit obiger Zahlen noch weiter beeinträchtigt.

Die Angaben über die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus festem Schwefel sind also nicht zuverlässig genug, um darauf eine genaue Berechnung der Verdampfungswärme des Schwefels zu stützen.

Der von Preuner auf zwei verschiedenen Wegen gefundene Wert hat gröfsere Wahrscheinlichkeit.

Das Schwefelkohlenstoffgleichgewicht und das Nernstsche Wärmetheorem.

Die Nernstsche Näherungsformel, angewandt auf das Schwefelkohlenstoffgleichgewicht, gewinnt folgende Gestalt:

$$\lg k = -\frac{12\,500}{4.57\,T} + \Sigma \nu C.$$

In der Tat schliefst sich den Beobachtungen sehr gut eine Gleichung von dieser Form an:

$$\lg k = -\frac{2740}{T} + 1.38,$$

wie folgende kleine Tabelle zeigt.

Tabelle 7.

$\lg k$	T beob.	T ber.
0.89 − 2	1096	1100
0.06 − 1	1179	1180
0.25 − 1	1282	1286
0.41 − 1	1383	1390

Da, wie oben gezeigt, der Einflufs der spezifischen Wärmen unerheblich zu sein scheint, so bedeutet die Konstante 1.38 die Differenz der chemischen Konstanten von S_2 und CS_2.

Zur Ermittelung bzw. Revision des Wertes für die chemische Konstante des Schwefelkohlenstoffs wird zurzeit im hiesigen Physikalisch-chemischen Institut die Dampfdruckkurve des Schwefelkohlenstoffs genau bestimmt. Es hat sich bereits herausgestellt, dafs der bisher angegebene Wert 3.1 zu hoch ist. Die chemische Konstante des Schwefels dürfte um einige Zehntel gröfser als 3 sein.

Der hohe Wert hat nichts Auffälliges bei der starken Tendenz des S_2-Moleküls sich zu assoziieren.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Das Gleichgewicht der Reaktion

$$C + S_{2\,gasf.} \rightleftharpoons CS_{2\,gasf.}$$

wurde in dem Temperaturintervall 800—1100° gemessen.

2. Aus dem gemessenen Gleichgewicht ergab sich die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs, bezogen auf gasförmigen Schwefel zu 12 500 cal.

3. Aus dem Vergleich dieser Zahl mit den Angaben Berthelots und Thomsens über die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus festem Schwefel die Verdampfungs- (inkl. Dissoziations-) Wärme des Schwefels zu berechnen, ist nur annäherungsweise möglich, da diese Angaben voneinander abweichen und nicht zuverlässig genug sind.

4. Im Sinne des Nernstschen Wärmetheorems ergibt sich aus dem Schwefelkohlenstoffgleichgewicht für die Differenz der chemischen Konstanten des S_2- und CS_2-Moleküls der Wert 1.38.

Die vorstehende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. W. Nernst für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes und wohlwollendes Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Prof. Bodenstein fühle ich mich für die liebenswürdige Unterstützung während seiner Tätigkeit am Berliner Institut zu grofsem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich wurde am 12. Dezember 1884 zu Hanau a. Main geboren als Sohn des 1900 verstorbenen Provinzialrabbiners Dr. Markus Koref und seiner Ehefrau Recha, geb. Fleischhauer. Ich bin Jude. Ostern 1894 trat ich in das Königliche Gymnasium zu Hanau ein und verliefs diese Anstalt Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife, um Chemie und Physik zu studieren. Ich studierte die beiden ersten Semester in Berlin, dann drei Semester in Freiburg i. Br., seitdem wieder in Berlin. Im Wintersemester 1905/6 hörte ich auch Vorlesungen an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg. Den anorganischen Teil des Verbandsexamens bestand ich im Chemischen Institut (philos. Abteilung) zu Freiburg bei Prof. Gattermann, den organischen Teil im Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg bei Prof. Liebermann.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren

in Freiburg: Gattermann, Heinstedt, Willgerodt, Meyer, Meigen, Riesenfeld, Rosin;

in Charlottenburg: Liebermann, Witt, Simonis;

in Berlin: Nernst, Fischer, van't Hoff, Wichelhaus, Blasius, Bodenstein, v. Wartenberg, Riehl, Dessoir, Wagner, Friedländer.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 18. November 1909.